

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-205640

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月25日

G 02 F 1/133

3 1 8

7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 液晶表示素子

⑯ 特 願 昭62-38694

⑰ 出 願 昭62(1987)2月20日

⑱ 発 明 者 野 村 好 弘 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
⑱ 発 明 者 花 房 和 人 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
⑱ 発 明 者 南 沢 寛 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
⑱ 発 明 者 森 永 喬 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦
最終頁に続く

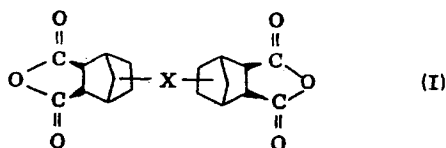
明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

1. 液晶表示素子の配向制御膜が、一般式(I)



(ただし、XはS又はSO₂を示す)で表わされる
エキソ型二酸無水物とジアミンを反応させて得ら
れるポリイミド重合体を含有してなる液晶表示素
子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の配向制御膜を用いた液晶表示
素子に関する。

(従来技術)

従来、液晶表示素子においては、表面に透明導
電層を有するガラス板が用いられ、その表面には、

液晶の配向を均一にするための層(配向制御膜)
が必要である。

配向制御膜としては、基板に二酸化ケイ素等の
無機化合物からなる薄膜を斜方蒸着する方法、基
板に芳香族ポリイミド樹脂の薄膜を焼付形成し、
これをラビング処理(綿布、ナイロン植毛布、ポ
リエステル植毛布等で一定の方向にこする)する
方法等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した二酸化ケイ素を斜方蒸
着する方法は、時間がかかると共に高温処理が必
要である。又、芳香族ポリイミド樹脂を用いる方
法は、芳香族ポリイミド樹脂が溶剤不溶性である
ため、基板上に製膜するには、その前駆体である
ポリアミド酸の形で一度製膜したのち、300℃
以上の高温で加熱環化させることが必要である。
そのため、基板が変形するなどの問題を生じている。

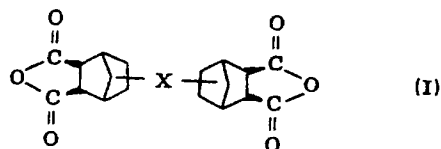
又、近年、プラスチック基板を用いた液晶表示
素子も開発されているが、プラスチック基板の場
合、その耐熱性が低いため、高温で配向制御膜を

形成するのは非常に困難である。

本発明は、このような問題点を解決するため芳香族ポリイミドと同等の耐熱性を有していながら、低温で製膜が可能である特定の脂環式ポリイミド重合体を配向制御膜として用いる液晶表示素子を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、液晶表示素子の配向制御膜が、一般式(I)



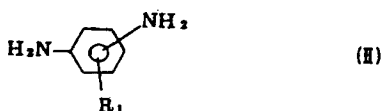
(ただし、XはS又はSO₂を示す)で表わされるエキソ型二酸無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド重合体を含有してなる液晶表示素子に関する。

上記ポリイミド重合体について次に説明する。

一般式(I)で表わされる化合物としては、ビス(エキソ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-

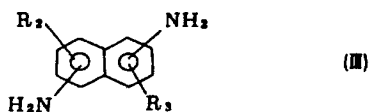
ド-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物)スルホン(以下エンド-HAC-SO₂と略す)、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物など他の二無水物を併用することができる。これら変性剤の使用範囲は、二酸無水物総量に対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。得られるポリイミドの透明性を確保するためには変性量が少ない方がよい。

ジアミンとしては、一般式(II)



(ただし、式中R₁は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素又は臭素を示す)で表わされる化合物、

一般式(III)

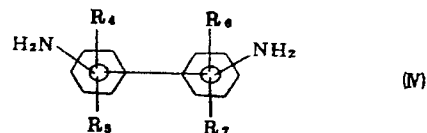


ジカルボン酸無水物)サルファイド(以下エキソ-HAC-Sと略す)とビス(エキソ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物)スルホン(以下エキソ-HAC-SO₂と略す)がある。エキソ-HAC-Sは、エキソ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-(5)-2,3-ジカルボン酸無水物をラジカル開始剤の存在下で硫化水素と反応させることによつて合成することができる。エキソ-HAC-SO₂は、例えば特開昭48-92354号公報に記載されているように、エキソ-HAC-Sを適当な溶媒に懸濁させ、これを過酸化水素などの酸化剤と反応させることにより合成することができる。

本発明で用いられる二酸無水物は、一般式(I)で表わされる前述した物質を必須とするが、極性溶媒中で分子量(還元粘度)0.3 dl/g以上のポリイミド重合体を得られる範囲内で一部変性剤として、ビス(エンド-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物)サルファイド(以下エンド-HAC-Sと略す)、ビス(エン

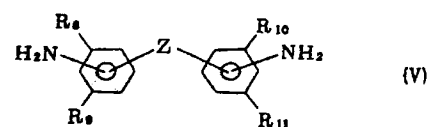
(ただし、式中R₂及びR₃は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素又は臭素を示し、これらは互いに同じであつても異なつていてもよい)で表わされる化合物、

一般式(IV)

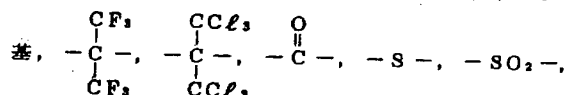


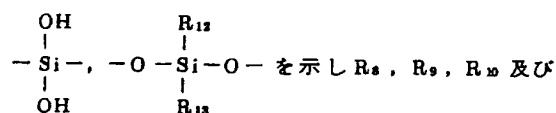
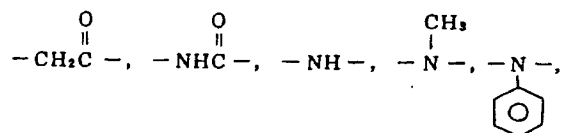
(ただし、式中R₄、R₅、R₆及びR₇は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素又は臭素を示し、これらは互いに同じであつても異なつていてもよい)で表わされる化合物、

一般式(V)



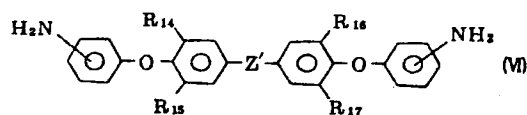
(ただし、式中Zは炭素数1~6個のアルキレン



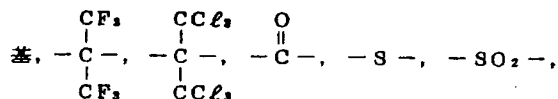


R_{11} は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、又は臭素を示し、これらは互いに同じであつても異なつていてもよく、 R_{12} 及び R_{13} は低級アルキル基を示し、同一でも異なつていてもよい)で表わされる化合物、

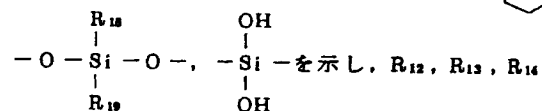
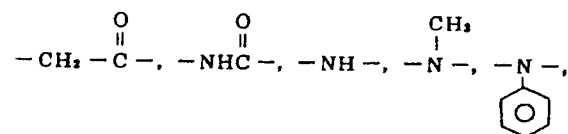
一般式(M)



(ただし、式中 Z' は炭素数1~6個のアルキレン



ン、2,2-ビス[3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェ



及び R_{15} は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、又は臭素を示し、これらは互いに同じであつても異なつていてもよく、 R_{12} 及び R_{13} は低級アルキル基を示す)で表わされる化合物等がある。

以上によつて示される芳香族ジアミンとしては、具体的には、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパ

ニル]エタン、1,1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3,5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,

1-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]エタン, 1,1-ビス[3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]エタン, 1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル-5-メチルフエニル]エタン, ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-メチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-プロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-エチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-プロピル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-イソプロピル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン,

(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 3,5-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ペンタン, 1,1-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロ-2,2-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 3,3-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ペンタン, 1,1-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 2,2-ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ブタン, 2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ブタン, 2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ブタン, 2,2-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ブタン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3-メチ

ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3,5-ジクロロ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]メタン, ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフエノキシ)-5-メチルフエニル]メタン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 3,3-ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]ペンタン, 1,1-ビス[4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロ-2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-

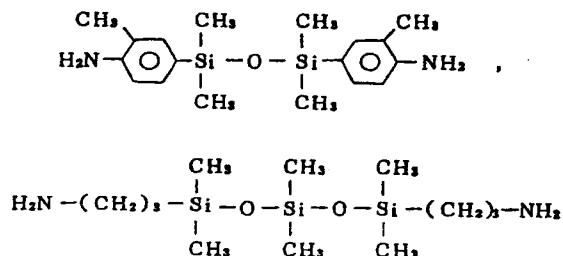
ル-4-(4-アミノフエノキシ)フエニル]プロパン, m-フェニレンジアミン, p-フェニレンジアミン, 4,4'-ジアミノジフェニルメタン, 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン, 4,4'-ジアミノジフェニルプロパン-2,2, 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド, 1,5-ジアミノナフタリン, 4,4'-ジアミノジフェニルエタン, m-トルイレンジアミン, p-トルイレンジアミン, 3,4'-ジアミノベンズアニリド, 1,4-ジアミノナフタリン, 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル, ペンチジン, 4,4'-ジアミノジフェニルアミン, 4,4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン, 4,4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン, 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン, 4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン, 4,4'-ジアミノジフェニルシランなどがある。

ジアミン成分としては、脂肪族または脂環式ジアミンを使用してもよい。脂肪族または脂環式ジアミンとしては、ビベラジン、ヘキサメチレンジ

アミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2,1,1-ジアミノドデカン、1,1,2-ジアミノオクタデカン、シクロヘキサン1,3-ジアミン、シクロヘキサン1,4-ジアミン等がある。

脂肪族又は脂環式ジアミンを使用する場合、その使用量は、ジアミン成分全体に対して50モル%以下で使用するのが、反応性と耐熱性等を考慮すれば好ましく、特にジアミン成分全体に対して20モル%以下が好ましい。又、共重合方法としては、脂肪族又は脂環式ジアミンを直接共重合させても良いが、芳香族四塩基酸無水物であらかじめイミドジカルボン酸無水物にしたのち共重合させてもよい。又、ジアミンとしてジアミノシロキサンを使用することもできる。

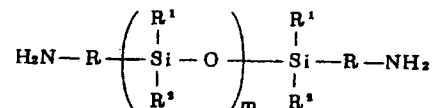
ジアミノシロキサンは例えば一般式



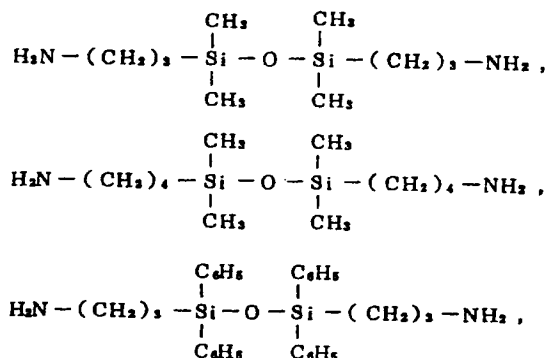
などの化合物があげられる。

ジアミノシロキサンは耐熱性を向上させる効果があり、このためにはジアミン成分全体に対して0.5モル%以上使用するのが好ましく、反応性を考慮するとジアミン成分全体に対して50モル%以下が好ましく、反応性及び耐熱性を考慮すると特に5～25モル%が好ましい。ジアミノシロキサンを使用する場合は、そのまま共重合させてもよいが、予め芳香族四塩基酸無水物と反応させてイミドジカルボン酸無水物にしてから使用してもよい。

なお、脂肪族又は脂環式ジアミン及びジアミノシロキサンの総量は溶媒への可溶性の点でジアミ



(Rは二価の炭化水素基でありR¹及びR²はそれぞれ同一でも異なつていてもよく、mは1以上の整数である)で表わされる化合物である。Rは好ましくは炭素数1～5のアルキレン基、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基であり、R¹及びR²は好ましくは炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基である。例えば



ン成分全体に対して50モル%以下の範囲で使用するのが好ましく、特に30モル%以下が好ましい。

本発明のポリイミド重合体を得るために、二酸無水物とジアミンの反応はジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリントリアミド等の非プロトン性極性溶媒中で、好ましくは室温～210℃、特に好ましくは160～200℃の温度で行なわれる。本反応は、脱水閉環反応を伴うので高分子量のポリイミドを得るためには脱水剤を添加して行なうと好都合である。脱水剤としては、五価のリン酸、もしくは有機リン酸が効果的であり、反応によつて発生する水を系外に効率よく留出させるために、窒素ガスなどの不活性ガスを吹込みながら反応を行なう。

この反応において、初期に0～100℃で数十分から数日間、次いで40～300℃(特に好ましくは40～180℃)で数十分から数日間反応、反応させる方法によつて合成することができ、こ

の場合、後段の反応においてイミド化を促進されるために無水酢酸及びピリジンが存在させるのが好ましい。

本発明のポリイミド重合体を製造するには、次の方法によつても行なうことができる。すなわち、二酸無水物とジアミンをN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等の極性有機溶媒中で0℃～100℃、好ましくは0℃～60℃の範囲で反応させることによつて、上記一般式(C)で表わされるポリイミド酸誘導体を製造し、従来より用いられている脱水環化法により、本発明のポリイミド重合体を製造することができる。

脱水環化法としては、(1)一度重合体を単離した後熱により環化する方法、(2)溶液状態で熱により環化する方法、(3)溶液状態で化学的脱水剤により環化する方法等がある。(1)の方法については、シー、イー、スクール(C, E, Sroog), マクロモレキュラー・シンセシス(Macromolecular, Synthesis)コレクティブボリューム、第1巻、第295頁(1977年)に詳しく記載されてお

ミド酸誘導体は、上記のようにして得られた反応液をメタノール・エタノール等の低級アルコール、水等の上記有機溶剤と相溶性であつて、樹脂に対して貧溶媒である溶剤を大過剰に注いで沈澱物を得て、これをろ別し、乾燥することにより、回収することができる。

溶媒可溶性ポリイミド重合体の到達分子量は、使用するモノマの純度と一般式(I)で表わされる二酸無水物とジアミンのモル比で決まる。再結晶による精製モノマを使用し、 $\text{NH}_2/\text{COOH} = 1.01$ (当量比)で反応させた系では還元粘度(ポリイミド0.5g/ジメチルホルムアミドdl, 30℃, 以下同じ)で2dl/g程度の高分子量ポリイミドの合成も可能である。仕込モル比は $-\text{NH}_2/-\text{COOH}$ が0.8～1.2(当量比)であるのが好ましく、特に好ましくは0.95～1.05(当量比)である。一般式(I)で表わされるエキソ型二酸無水物の一部を前述したような二酸無水物で変性することは可能だが前述したように使用量には限度があり、高分子量の可溶性ポリイミドを合成する上では、こ

り、加熱温度は、150～350℃で加熱すればよい。(2)の方法においては、80～400℃、好ましくは100～250℃に溶液を加熱することによつて行なわれる。この時、ベンゼン、トルエン、キシレンのような、水と共沸する溶媒を併用するのが好ましい。(3)の方法は、化学的脱水剤の存在下0～120℃、好ましくは10～80℃で反応させる。化学的脱水剤としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物等があり、この時、環化反応を促進する物質としてピリジン等を併用することが好ましい。

合成時の不揮発分の濃度は50重量%以下が好ましい。特に好ましくは15～30重量%である。濃度が高すぎると合成系の攪拌が困難となり、低濃度では溶媒使用量が大きくなり不経済である。しかし、このようにして得られるポリイミド重合体は前述した極性溶媒に可溶なため合成系の粘度上昇に見合った攪拌が可能のように設備を整えれば高濃度合成も可能である。

本発明のポリイミド重合体あるいは上記ポリイ

ミド重合体の使用量をできるだけ少なくすることが好ましい。エンド-HAC-Sやエンド-HAC-SO₂とジアミンとの反応では、分子量が還元粘度で0.3以上の可溶性ポリイミドは得られない。

このようにして得られる溶媒可溶性ポリイミド重合体の分子量が還元粘度で0.3dl/g以上であれば、これらのワニスから調製したフィルムの強度は、比較的強じんである。このために二酸無水物とジアミンは NH_2/COOH が上記のようになるように配合するのが好ましい。還元粘度が0.3dl/g未満では、もろくなる傾向がある。また、還元粘度は溶剤溶解性の点から3dl/g以下が好ましい。

本発明のポリイミド重合体を含有する配向制御膜を形成する方法について説明する。

まず、濃度0.01～10重量%好ましくは0.1～5重量%のポリイミド重合体溶液あるいは上記ポリイミド酸溶液を調整する。これは、上記のようにして合成して得られた反応液を希釈して用いてもよいし、上記の方法で回収した重合体を溶解

して調整してもよい。必要に応じて他の樹脂を加えることもできる。溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン及びシクロヘキサン等の単独、又は、これらの混合溶剤を用いることができる。

次に、この溶液をスピンコート、ローラーコート、スプレイコート、ディッピング等の従来公知の方法により基板上に塗布し、加熱乾燥する。加熱温度は100～200℃の比較的低温でも行なうことができる。ポリアミド酸誘導体を塗布した場合にはイミド化を完結させるために更に170～200℃で10分～30分加熱する。本発明のポリイミド重合体は芳香族ポリイミドに比べイミド化温度が低くてすみ、100～200℃の温度でも十分である。

このようにして膜厚100～30000Å、好ましくは500～2000Åのポリイミド膜を基板上に形成した後、該膜をラビング処理することにより配向制御膜を得る。

なお、液晶表示素子の配向性の評価は、液晶分子の長軸方向と基板表面とのなす角、即ち、基板と液晶分子の長軸との傾き(チルト角 θ)により行なつた。良好な配向性はチルト角1.0～7.0程度が望ましく、これが小さい程、応答速度が早く、大きい程コントラスト比の絶対値を大きくすることができる程か、リバースツイスト等の不良を低減させることができる。〔チルト角及びその測定方法はジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Journal of Applied Physics),第19巻(1980年),No 10,第2013～2014頁に記載されている。〕

実施例1

温度計、攪拌機、窒素導入管、水分定量器、冷却器をとりつけた四つ口フラスコに、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン369g(0.9モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン24.8g(0.1モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)184.3gを入れ窒素を通し攪拌し

このようにして作成した配向制御膜を有する基板を2枚、対向させて平行に配置し、その間に液晶を封入させることにより満足した特性を有する液晶表示素子を完成することができる。

本発明の液晶表示素子は一般に液晶の配向性はもちろん良好で耐湿性も良好である。それ故、基板材料には、ガラスはもちろん、シリコン、アルミ、ニッケル等の金属板、エポキシアクリレート系樹脂、及びポリエチレンテレフタレート等からなるフィルム又は、シートなどに酸化インジウム等の透明導電膜を有するものを適用することができる、これら以外にも液晶に不溶性あるいは表面が液晶によつて溶解されないような処理を施したフィルム又はシート(透明導電膜を有するもの)であれば適用可能であり、特に限定されない。従つて、従来公知のもののいずれを用いてもよい。

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、これらによりなんら限定されるものではない。

ながら溶解する。室温で攪拌を続けながらエキソ-HAC-SO₃ 396g(1.0モル)を添加する。室温で4時間反応を行ない、ポリアミド酸を合成し次に温度を上げて180℃で4時間、205℃で2時間閉環脱水反応を行なつた。得られた反応液を大量のメタノール中に投入し、沈でん物をろ別し、減圧乾燥してポリイミド重合体を得た。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c) (ジメチルホルムアミド0.2重量%溶液、30℃で測定、以下同様)は0.97dl/gであつた。また、この重合体のガラス転移温度(T_g)を測定したところ295℃であつた。

この重合体3gをN-メチル-2-ピロリドン97gに溶解し3重量%ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2000rpmで均一に塗布した後、150℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚1000Åの配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラ

ス基板を作製した。このようにして作製した2枚のガラス基板の配向制御膜を対向させて配置し、10μのスペーサーを介して重ねエポキシ接着剤でシールした(硬化温度は120℃で30分間)。この素子の配向制御膜間にフェニルシクロヘキサン系の液晶(メルク社製、ZLI-1132)を封入し、2枚の直交偏光板間で液晶の配向性を調べたところ、良好な配向性を示した。この時のチルト角は4.1度であつた。

実施例2

実施例1において、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン369g(0.9モル)を1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン466g(0.9モル)にする以外実施例1と同様の方法でポリイミド重合体を得た。このものの還元粘度は0.88dl/gであつた。又、ガラス転移温度は305℃であつた。

実施例1と同様にして膜厚900Åの配向制御膜を形成し、更に同様にして液晶封入セルを作製

したところ、良好な配向性を示し、チルト角は5.0度であつた。

実施例3

実施例1においてポリイミド酸を合成したところで反応を止め、NMPを加えて濃度を3重量%に希釈した。このワニスを実施例1と同様にして透明導電膜を有するガラス板上に塗布し、150℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、更に200℃で30分間加熱してイミド化を完結させ、膜厚800Åのポリイミド重合体からなる配向制御膜を形成した。実施例1と同様にして液晶封入セルを作製したところ良好な配向性を示しチルト角は4.1度であつた。

実施例4

実施例1において、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン369g(0.9モル)を4,4'-ジアミノジフェニルエーテル180g(0.9モル)にする以外実施例1と同様の方法でポリイミド重合体を得た。このものの還元粘度は1.21dl/gであり、ガラス転移温度

は335℃であつた。実施例と同様にして1100Åの配向制御膜を形成し、更に同様にして液晶封入セルを作製したところ良好な配向性を示し、チルト角は4.4度であつた。

(発明の効果)

本発明において、特定のポリイミド重合体を配向制御膜材料として使用することにより、液晶表示素子はチルト角が高いため、高コントラストのものが得られる。また、液晶表示素子の作製にあつて、配向制御膜の形成にあつて、200℃以下の加熱でも十分なため、基板の変形・劣化を防ぐことが可能である。

以上のように本発明は、高コントラストで軽量薄型化された液晶表示素子を安価に容易に提供できる。

なお、本発明の素子はゲスト・ホスト型の液晶を封止してカラー表示も可能である。

本発明の素子はTFTを用いたものであつてもよい。更に本発明の液晶表示素子の耐久性は実用上何ら問題はない。

第1頁の続き

⑫発明者	坂田	陶一	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 茨城研究所内
⑬発明者	向山	吉之	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 茨城研究所内